

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

01.07.2003

E P 03 / 50229

08 DEC 2004

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 22 AUG 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 27 229.8

Anmeldetag: 18. Juni 2002

Anmelder/Inhaber: Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.,
Basel/CH

Erstanmelder: Hilmar Weinert,
Kaufbeuren/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung planparalleler Körper aus
Siliziumsuboxid, Siliziumdioxid und/oder
Siliziumcarbid, nach diesen Verfahren erhältliche
planparallele Körper sowie deren Verwendung

Priorität: 18.02.2002 DE 102 06 820.8

IPC: C 01 B, C 09 D, C 08 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 16. Januar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wehner

Verfahren zur Herstellung planparalleler Körper aus Siliziumsuboxid, Siliziumdioxid und/oder Siliziumcarbid, nach diesen Verfahren erhältliche planparallele Körper sowie deren Verwendung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung planparalleler Körper aus Siliziumsuboxid, Siliziumdioxid und/oder Siliziumcarbid, nach diesen Verfahren erhältliche planparallele Körper sowie deren Verwendung. Diese planparallelen Körper weisen vorzugsweise Dicken von 50 bis 2000 nm sowie Längen- und Breitenabmessungen von vorzugsweise unter 0,2 mm auf.

15 Unter Siliziumsuboxid (SiO_x) versteht man Zusammensetzungen bzw. Verbindungen von Silizium mit Sauerstoff, bei denen der Sauerstoffgehalt nicht zur vollständigen Oxidation des Siliziums ausreicht. Im Rahmen der vorliegenden Patentanmeldung soll der Begriff Siliziumsuboxid auch das Siliziummonoxid (d.h. SiO bzw. SiO_x mit $x = 1$) umfassen.

20

Planparallele Körper aus Siliziumdioxid, insbesondere solche mit den vorstehend genannten Dicken und Abmessungen, finden Anwendung als Katalysatorträger, wobei sich bei einem geringen Flächengewicht von typisch 0,1 bis 1,0 g/m² eine große aktive Oberfläche des chemisch nach bekannten Verfahren aufzutragenden Katalysatormaterials erzielen lässt. Weitere Anwendungen dieser planparallelen Körper sind im Bereich der Lackindustrie zu finden, die farblose Körper mit möglichst demselben Brechungsindex wie der Lack selbst einzubauen versucht, um damit eine Verbesserung der Abriebfestigkeit der Lackschichten zu erzielen. Weitere Anwendungen sind niederohmige Leitlacke, wenn die planparallelen Körper einer weiteren Beschichtung mit Metallen hoher Leitfähigkeit unterzogen werden. Sie eignen sich auch als Träger für weitere Beschichtungen.

25

30

35

Stand der Technik

Die direkte Aufdampfung von Siliziumdioxid auf Oberflächen nach dem PVD-Verfahren ist bekannt. Hierzu wird in fast allen Fällen die Verdampfung mittels Elektronenstrahl aus wassergekühlten Kupferwannen verwendet, um eine chemische Reaktion des flüssigen Siliziumdioxids mit Tiegelmateriale bei den notwendigen Verdampfungstemperaturen von 1700 bis 1900°C zu vermeiden. Beispiele hierfür sind auch unter US 5,792,550 (Phillips et al.) als Doppelschicht von Aluminiumoxid und Siliziumoxid zur Barriereverbesserung an Verpackungsfolien sowie in US 3.438.796 (Hanke et al.) zu finden. Letzterer stellt durch direkte Verdampfung von SiO_2 farbige Körper aus einem Schichtenverbund von Aluminium und SiO_2 her, wobei die SiO_2 -Schichten nach dessen Beispielen II und III als Schutzschicht an der Grenzfläche zur Luft liegen. Auch die US 6,150,022 (Coulter) beschreibt beidseitige SiO_2 Schutzschichten auf Aluminium, wobei der Dreierverbund anschließend abgelöst wird und zu kleinen Flocken zerfällt. Diese finden Anwendung in Druckfarben und Lacken mit hohem Reflexionsvermögen.

Als Zugabematerial zu Lacken, um deren Oberflächenhärte und Abriebfestigkeit zu steigern, werden verschiedentlich transparente Glasteilchen zugemischt. Nach US 4,985,380 von Douden werden aus einem geschmolzenen Gemisch aus Siliziumdioxid, Boroxid und Aluminiumoxid ein Glas erschmolzen. Nach einer Methode, die laut Patentschrift der einer Seifenblasenerzeugung ähnlich ist, werden daraus dünnwandige Kugeln von 1 bis 5 cm Durchmesser geblasen. Diese werden dann abgekühlt, zerhackt und gemahlen und als Zugabestoff zu Lacken verwendet. Die aufwendige Art der Herstellung und die ungleichmäßige Wandstärke der so entstehenden Glasteilchen von etwa 2 μm beschränken die Anwendung.

US 6,342,272 (Halliwell) beansprucht die Verwendung von Pulver aus Siliziumdioxid, Glas, Glimmer und anderen als Schutzschicht, die durch thermisches Spritzen in Kunstharz-
überzüge eingebaut wird. Das Verfahren verlangt 2 Schichten
5 aus Polymeren und einer aus den genannten anorganischen Stoffen. Es ist für große Flächendurchsätze ungeeignet.

Bei sogenanntem ORMOCER®, hergestellt nach dem bekannten Sol-Gel-Verfahren, handelt es sich um anorganisch-organische
10 Hybridpolymere, die sich nach Angabe der Fraunhofer Silikatforschung ebenfalls zur Erhöhung der Abriebfestigkeit von Lacken eignen. Sie bilden jedoch keine planparallelen, rein anorganischen Strukturen, sondern stellen ein Netzwerk aus Siliziumalkoxiden dar. Der Herstellprozess ist diskontinu-
15 ierlich, und die Teilchen sind in ihrer Dicke nicht kontrollierbar.

Ein ähnlicher Prozess nach US 5,312,701 (Coblentz et al.) erzeugt planparallele, keramische Körper in einem Nassverfahren durch die Verfestigung eines Sol-Gels, welches aus Boehmit, TEOS (einer organischen Siliziumverbindung), Borsäure und α -Aluminiumoxid besteht. Es entstehend SiO_2 -haltige planparallele Körper im Bereich von 1-15 μm Dicke. Auf die Verwendung als Füllstoff für abriebfeste Lacke wird hingewiesen.
20 Das Verfahren ist langwierig. Nach Beispiel 8 muss 3 Tage lang gerührt, dann gefriergetrocknet und drei Stunden lang bei 1300°C gebrannt werden. Der Prozess erlaubt keine genaue Steuerung der Dicke und ist kein kontinuierlicher Prozess.

30 Es ist ferner nach Bolomey, US 3.123.489 und Venis, US 4.168.986 bekannt, dass sich planparallele Körper kleiner Dimension dadurch erzeugen lassen, dass auf einen Träger zuerst eine Salzsicht und im selben Vakuum unmittelbar darauf eine Produktschicht aufgedampft wird. Wird der Träger
35 später mit Wasser in Kontakt gebracht, löst sich die Salz-

schicht unterhalb der Produktschicht und letztere zerfällt hierbei in kleine planparallele Körper. Durch die Weiterverarbeitung der vorliegenden Suspension lassen sich die planparallelen Körper isolieren. Wichtig hierbei ist, dass die planparallelen Körper selbst nicht im verwendeten Lösungsmittel löslich sind.

Statt Salzen lassen sich auch organische Substanzen verdampfen. Werden diese in einem organischen Lösungsmittel aufgelöst, zerfällt die darüber befindliche Produktschicht in kleine planparallele Körper. Beispiele hierfür sind WO00/62943 von Moosheimer und US 5.811.183 von Shaw. Solche Stoffe sind Melamine, Triazine, silikonisierte oder fluorierte Acrylmonomere. Ähnliche organische Monomere als aufdampfbare Trennmittelschicht beschreibt Shaw in US 5.811.183.

DE 4342574 und US 5.239.611 (Weinert) beschreiben die Verdampfung von Siliziummonoxid zur Erzielung von Barrierschichten auf Kunststoff-Folien, ebenso W. Nassel: "Production, Properties, Processing and Application of SiO-coated Films" (Proceedings of 7th International Conference on Vacuum Web Coating" (ISBN 0-939997-15-0)). Siliziummonoxid hat den Vorteil, dass es nicht oder nur wenig mit Tiegelmateriale aus Hochtemperatur-Metallen reagiert, schon bei 1450°C in großen Mengen pro Zeiteinheit im Vakuum verdampft und aus widerstandsbeheizten Quellen sehr gut verdampfbar ist. Solche Schichten besitzen jedoch die für SiO typische braungelbe Eigenfarbe, die für viele Anwendungen unerwünscht ist. Die mechanische Festigkeit ist geringer als die von SiO₂.

Ein weiteres Verfahren zur Erzeugung von planparallelen SiO₂-Körpern, welches keinen PVD-Prozess benötigt, beschreiben Bauer et al. in EP 0608388 B1. Auf einem endlosen Kunststoffband wird ein flüssiger Film aus Wasserglas aufgetragen, getrocknet, mit Säure behandelt, nochmals getrocknet vom Band mechanisch abgetrennt, gewaschen und anschließend

geglüht. Nachteilig ist hierbei, dass sich im Gegensatz zu der im folgenden beschriebenen Erfindung die Schichtdicke des Produktes nicht, wie beim PVD-Verfahren, genau auf wenige nm regeln lässt. Ferner sind Maßnahmen gegen die auf-
5 tretenden Säuredämpfe notwendig und das Kunststoffband muss öfters gewechselt werden, da seine Oberfläche im Prozess verschleißt.

Es ist ebenfalls nach dem Stand der Technik bekannt, dass
10 sich aufgedampfte SiO-Schichten durch Erhitzen an Luft bei über 400°C vollkommen zu SiO₂ umwandeln. Diese oxidative Umwandlung ist bei beschichteten Objekten, wie Glas oder Keramik möglich, nicht jedoch bei Kunststoffen.

15 Ein Ausweg hierzu ist die allgemein bekannte reaktive Verdampfung von SiO bei ca. 10^{-2} Pa bei gleichzeitigem Einlass von Sauerstoff in den Verdampfungsraum. Leider ist dies nur bei extrem langsamen Verdampfungsgeschwindigkeiten von wenigen Milligramm pro Sekunde möglich. Diese sind zu gering,
20 um daraus planparallele Körper aus SiO₂ in technischen Mengen herzustellen.

Die Rechnung zeigt, dass zur Oxidation bei reaktiver Verdampfung von einem Mol SiO zu SiO₂ mindestens 16 g Sauerstoff (= $\frac{1}{2}$ Mol) einzuleiten sind. Dies entspricht bei 10^{-2} Pa einer Gasmenge von $11,2 \times 10^7$ Litern. Bei einer für den
25 genannten Zweck wirtschaftlich notwendigen Verdampfungs- menge von wenigstens 2,2 g SiO (0,05 Mol) pro Sekunde entspricht dieses einem Gaseinlass von mindestens 5,6 Millionen Liter
30 Sauerstoff pro Sekunde bei 10^{-2} Pa. Da nicht jedes Molekül Sauerstoff mit einem Molekül SiO reagieren wird, müsste der Überschuss an Sauerstoff laufend abgepumpt werden. Dies übersteigt die technischen Möglichkeiten selbst größter PVD-Anlagen.

Da eine Oxidation zur Herstellung von transparenten, farblosen planparallelen SiO_2 -Körpern durch thermische Oxidation auf dem Träger selbst oder durch reaktive Verdampfung des Silizium-Suboxides bei Anwesenheit von Sauerstoff aus praktischen Gründen nicht möglich ist, wird, wie weiter unten eingehend erläutert wird, die thermische Oxidation erfindungsgemäß auf einen nachfolgenden Schritt verlagert, welcher von der technisch möglichen Aufdampfgeschwindigkeit unabhängig ist.

10

Setiowati und Kimura beschreiben in "Silicon Carbide Powder Synthesis from Silicon Monoxide and Methane" (Journal of the American Ceramic Soc., Vol. 80 (3) 1997, S. 757-760) die Erzeugung von Nano-Pulver und sogenannten Whiskers aus SiC aus den Reaktionsgasen SiO und CH_4 bei Temperaturen von 1400 bis 1600°C. Nach US 5,618,510 von Okada et al. werden Kohlefasern durch Reaktion mit SiO-Dampf bei 800 bis 2000°C vollkommen zu SiC-Fasern umgewandelt.

20 Beide Verfahren eignen sich jedoch nicht, um planparallele Körper aus SiO von Ihren Oberflächen ausgehend, zumindest teilweise in Siliziumcarbid umzuwandeln.

Darstellung der Erfindung

25

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, die Nachteile beim Stand der Technik im wesentlichen zu vermeiden.

Insbesondere besteht die Aufgabe der Erfindung darin, Verfahren zur Herstellung planparalleler Körper aus Siliziumsuboxid, Siliziumdioxid und/oder Siliziumcarbid bereitzustellen. Eine weitere Aufgabe besteht darin, nach diesen Verfahren erhältliche planparallele Körper mit vorteilhaften Eigenschaften, insbesondere planparallele Körper in Dicken von 50 bis 2000 nm sowie Längen- und Breitenabmessungen von unter 0,2 mm in technischen Mengen und mit geringem geräte-

technischen Aufwand sowie guter Dickenkonstanz bereitzustellen. Schließlich besteht eine weitere Aufgabe der Erfindung darin, vorteilhafte Verwendungen dieser planparallelen Körper bereitzustellen.

5

Diese Aufgaben werden mit den Merkmalen der unabhängigen Ansprüche gelöst.

10

Erfindungsgemäße Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

15

Im Gegensatz zur Verwendung als Beschichtungsmaterialien auf Glas und Kunststoffen, sind die erfindungsgemäßen planparallelen Körper das Produkt selbst. Dadurch sind die herzustellenden Produktmengen nicht als Flächeneinheiten, sondern als Volumen definiert. Die Herstellmengen sind diesem Erfordernis anzupassen.

20

Entsprechend einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden auf einen an den Verdampfern unter einem Vakuum von $<0,5$ Pa vorbeilaufenden Träger, der ein geschlossenes Metallband sein kann, nacheinander ein Salz, zum Beispiel NaCl, gefolgt von einer Schicht aus Siliziummonoxid (SiO) aufgedampft. Die aufgedampften Dicken von Salz liegen bei etwa 30 nm, die von SiO , je nach Einsatzzweck des Produktes bei 50 bis 2000 nm. Hierbei ist zu beachten, dass durch die Kondensationswärme und die Strahlungswärme des SiO -Verdampfers erhebliche Wärmemengen an den Träger übertragen werden.

25

30

35

Im Gegensatz zur klassischen Aluminiumbedampfung von Folien im Rolle-zu-Rolle Verfahren bildet sich bei SiO -Schichten kein Infrarot-Reflektor aus, der wie bei Aluminium ca. 90% der einfallenden Wärmestrahlung reflektiert. Ganz im Gegenteil wird bei einer Aufdampfschicht, die weitgehend transparent ist, die Strahlungswärme auf dem Weg durch eine transparente Trägerfolie zum Teil absorbiert, dann an der

Kühlwalze, über welche die Folie läuft, reflektiert und dann nochmals in der Folie zum Teil absorbiert.

Größere Schichtdicken als 100 nm führen bei der SiO-Aufdampfung zu einer wesentlichen Erhitzung des Folienträgers. Wird der Glaspunkt der Kunststofffolie überschritten, führt dies zur Erweichung und thermischen Zersetzung. Deshalb erweist es sich als zweckmäßig, einen metallischen Träger einzusetzen, der einer solchen Belastung standhält.

10

Erfindungsgemäß lassen sich damit ohne thermische Überlastung des Trägers Bandgeschwindigkeiten erzielen, die es erlauben, SiO in Großmengen von mehreren Tonnen pro Monat aufzudampfen. Werte von 10 kg pro Stunde lassen sich bei Verwendung von Verdampfern, die in DE 4342574 C1 und in US 6,202,591 beschrieben sind, erzielen.

15

Verdampftes SiO kondensiert, außer im Ultrahochvakuum, bei technischen Vakua von einigen 10^{-2} Pa immer als SiO_x mit $1 \leq x < 1,8$, insbesondere mit $1,1 < x < 1,5$, da durch Ausgasung von Oberflächen in Hochvakuumapparaturen immer noch Spuren von Wasserdampf vorhanden sind, welche mit dem reaktionsfreudigen SiO bei Verdampfungstemperatur reagieren.

20

Auf seinem weiteren Weg läuft der bandförmige, zu einer Schleife geschlossene Träger durch dynamische Vakuumschleusen bekannter Bauart (vgl. US 6,270,840 (Weinert)) in einen Bereich mit 1 bis 5×10^4 Pa, vorzugsweise 600 bis 10^4 Pa und insbesondere 10^3 bis 5×10^3 Pa Druck und taucht dort in ein Ablösebad ein. Dabei sollte die Temperatur des Lösungsmittels so gewählt werden, dass sein Dampfdruck im genannten Druckbereich liegt. Durch mechanische Unterstützung löst sich die Trennmittelschicht schnell auf und die Produktschicht zerfällt zu Flocken, die nun als Suspension im Lösungsmittel vorliegen. Aus seinem weiteren Weg wird das Band getrocknet und von noch anhaftenden Verunreinigungen be-

30

35

freit. Es läuft durch eine zweite Gruppe von dynamischen Vakuumschleusen zurück in den Bedampfungsraum, wo sich der Beschichtungsprozess mit Trennmittel und Produktschicht aus SiO wiederholt.

5

Die in beiden Fällen nun vorliegende Suspension aus Produktkörpern, Lösemittel und darin gelöstem Trennmittel wird nun nach bekannter Technik in einem weiteren Arbeitsgang getrennt. Hierzu wird der Produktkörper zuerst in der Flüssigkeit konzentriert und mehrmals mit frischem Lösemittel gespült, um das gelöste Trennmittel auszuwaschen. Danach wird durch Filtrieren, Sedimentieren, Zentrifugieren, Dekantieren oder Eindampfen das Produkt, das als noch nasser Feststoff vorliegt, abgetrennt.

15

Das Produkt kann nun nach dem Trocknen einer oxidativen Wärmebehandlung ausgesetzt werden. Hierzu stehen bekannte Verfahren zur Verfügung. Die planparallelen Körper aus SiO_x , mit einem x , welches je nach Aufdampfbedingungen zwischen 1 und etwa 1,8 liegt, werden als Schüttgut oder in einem Fließbett bei einer Temperatur von mehr als 200°C , vorzugsweise von mehr als 400°C und insbesondere $500-1000^\circ\text{C}$, mit Luft oder einem anderen sauerstoffhaltigen Gas durchströmt. Nach mehreren Stunden sind alle Körper zu SiO_2 oxidiert. Das Produkt kann nun durch Mahlen, Windsichten auf die gewünschte Teilchengröße gebracht werden und seiner weiteren Verwendung zugeführt werden.

25

Alternativ dazu kann die Oxidation in einem heißen oxidierenden Gasstrom erfolgen, d.h. mittels Durchblasen durch eine oxidative Flamme und das Auffangen im Flug. Es kann jedoch auch jedes andere Verfahren zur oxidativen Wärmebehandlung nach dem Stand der Technik verwendet werden.

30

Ein wirtschaftlich nützlicher Nebeneffekt bei der Oxidation ist, dass eine Gewichtszunahme auf dem Weg von SiO zu SiO_2 erfolgt. Diese beträgt 36%.

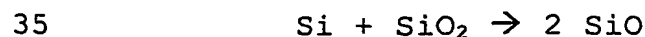
- 5 Die Herstellung von planparallelen Körpern aus SiO_2 erlaubt Varianten:

Es ist möglich, in der Verdampfungszone die Verdampfer von Trennmittel und Produkt mehrfach hintereinander in Bandlauf-
10 richtung anzuordnen. Dadurch entsteht bei geringem apparativen Mehraufwand eine Schichtenfolge von $T + P + T + P$, wobei T die Trennmittelschicht und P die Produktschicht bedeuten. Bei doppelter Verdampferzahl und gleicher Bandgeschwindigkeit entsteht die doppelte Produktmenge.

15 Die Abtrennung der planparallelen Körper nach dem Auswaschen an Atmosphäre lässt sich schonend durchführen, indem die auf ca. 50% Festkörpergehalt aufkonzentrierte Suspension eingefroren wird und in bekannter Weise einer Gefriertrocknung
20 bei etwa -10°C und 50 Pa Druck unterzogen wird. Zurück bleibt die trockene Substanz als Produkt, welches den Stufen der Weiterverarbeitung durch Beschichten oder chemische Umwandlung unterzogen werden kann.

25 Statt eines geschlossenen Bandes ist es möglich, das Produkt herzustellen, indem in einer Apparatur ein Rotationskörper die Schritte der Bedampfung mit Trennmittel und SiO , dem Ablösen und Trocknen des Trägers nach DE-OS-19952032 durchgeföhrt werden. Der Rotationskörper kann hierbei eine oder
30 mehrere Scheiben, ein Zylinder oder ein sonstiger rotations-symmetrischer Körper sein.

Das an sich bekannte Herstellungsverfahren von Siliziummonoxid aus Silizium und Siliziumdioxid durch die Reaktion



bei mehr als 1300°C, vorzugsweise bei 1300°C bis 1600°C, im Vakuum wird erfindungsgemäß mit der Verdampfung von SiO kombinieren. In besonders für diesen Zweck hergerichteten Verdampfern wird ein vorzugsweise stöchiometrisches Gemisch aus
5 feinem Silizium- und Quarzpulver auf z.B. ca. 1450°C im Hochvakuum erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist Siliziummonoxidgas. Statt das Siliziummonoxid zu sammeln, zu mahlen, um es dann zu einem späteren Zeitpunkt zu verdampfen, wird der aus der chemischen Reaktion unter Vakuum entstandene Siliziummonoxiddampf direkt auf den vorbeilaufenden Träger gelenkt und dort als SiO kondensiert. Die eigene Herstellung von SiO in einem eigenen Schritt ist daher nicht notwendig. Auch nicht-stöchiometrische Gemische können verwendet werden. Es bleiben allerdings Reste von entweder SiO₂ oder Si
10 nach der Reaktion übrig. Vorteilhaft bei Verwendung solcher nicht-stöchiometrischen Gemische mit SiO₂-Überschuß ist, dass der zurückbleibende Überschuss eine feste Schutz- und Isolierschicht gegen die Wand der Verdampferquelle bildet.

20 Entsprechend einer Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Herstellung von planparallelen Körpern aus Siliziumdioxid in Dicken von 50 bis 2000 nm in einer solchen Weise, dass nacheinander bei einem Vakuum von < 0,5 Pa mindestens ein Trennmittel und ein Siliziumsuboxid, letzteres hergestellt aus
25 gleichzeitig im selben Verdampfer durch Reaktion von Siliziumdioxid und Silizium erzeugten Siliziummonoxiddampf bei Temperaturen von mehr als 1300°C, auf einem beweglichen Träger nacheinander kondensiert werden und im folgenden Schritt durch Auflösen des Trennmittels vom beweglichen Träger entfernt, danach aus dem Lösemittel abgetrennt werden und bei
30 einer Temperatur von mehr als 200°C in Anwesenheit von Sauerstoff im Haufwerk zu Siliziumdioxid oxidiert werden.

Erfindungsgemäß liegt im Verdampfer eine Beschickung, umfassend ein Gemisch aus Si und SiO₂, SiO_x sowie Gemische daraus, vor, wobei die Teilchengröße der miteinander reagieren-

35

den Substanzen (Si und SiO₂) zweckmäßig kleiner als 0,3 mm ist. Das Gewichtsverhältnis von Si zu SiO₂ liegt zweckmäßig im Bereich von 0,15:1 bis 0,75:1 (Gewichtsteile), vorzugsweise liegt ein stöchiometrisches Gemisch vor. Die
5 Menge an SiO_x kann entsprechend den praktischen Bedürfnissen gewählt werden. Im Verdampfer vorhandenes SiO_x verdampft direkt. Si und SiO₂ reagieren bei einer Temperatur von mehr als 1300°C zu Siliziummonoxiddampf. Das Verhältnis der Dicke zur Oberfläche der planparallelen Körper beträgt vorzugs-
10 weise weniger als 0,01 µm⁻¹. Das auf dem Träger kondensierte Trennmittel kann ein wasserlösliches, im Vakuum verdampfbares, anorganisches Salz oder ein löslicher, im Vakuum verdampfbarer, organisches Stoff sein.

15 Erfindungsgemäß wird Schritt c) bei einem Druck durchgeführt, der höher als der Druck in den Schritten a) und b) und niedriger als der Atmosphärendruck ist.

Der bewegliche Träger weist vorzugsweise ein oder mehrere geschlossene Metallbänder mit oder ohne Polymer- Beschichtung oder ein oder mehrere Polyimid- oder Polyethylenterephthalatbänder auf. Der bewegliche Träger kann ferner ein oder mehrere um eine Achse rotierende Scheiben, Zylinder oder andere rotationssymmetrische Körper aufweisen.

25 Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden mehrere Trennmittel- und Silizium- Suboxidschichten auf den beweglichen Träger im Vakuum abwechselnd nacheinander aufgedampft, bevor deren Entfernung durch Auflösen der
30 kondensierten Trennmittelschichten stattfindet. Die planparallelen Körper aus SiO_x werden vom Lösemittel des Trennmittels vorzugsweise durch Auswaschen und nachfolgendes Filtern, Sedimentieren, Zentrifugieren, Dekantieren oder Eindampfen getrennt. Die planparallelen Körper aus Silizium-
35 Suboxid können ferner nach dem Auswaschen des im Lösemittel enthaltenden, gelösten Trennmittels zusammen mit dem Löse-

mittel eingefroren werden und nachfolgend einem Prozess der Gefriertrocknung unterzogen werden, wobei das Lösemittel durch Sublimation unterhalb des Tripelpunktes abgetrennt wird und das trockene Silizium-Suboxid in Form von einzelnen
5 planparallelen Körpern zurückbleibt. Die planparallelen Körper aus Silizium-Suboxid werden bevorzugt auf eine Temperatur von über 200°C, vorzugsweise auf 500 bis 1000°C bei Anwesenheit eines sauerstoffhaltigen Gases, welches auch Luft sein kann, in einem Haufwerk bzw. Schüttgut oder in einem
10 Fließbett zu Siliziumdioxid oxidiert. Die planparallelen Körper aus Silizium-Suboxid könne nach erfolgter vorstehender oxidativer Behandlung durch einen Zusatz von weiteren gasförmigen Stoffen zum sauerstoffhaltigen Gas einer weiteren Beschichtung oder Oberflächenveränderung unterzogen, wobei die Temperatur 0° bis 250°C beträgt.

Das auf dem beweglichen Träger kondensierte Silizium-Suboxid entspricht der Formel SiO_x mit $1 \leq x < 1,8$, vorzugsweise mit $1,1 < x < 1,5$. Durch einen Siliziumüberschuss im Verdampfermaterial lassen sich auch x-Werte von weniger als 1 erzielen, bis herab zu $x = 0,95$.

Bei dem vorstehend genannten Herstellungsverfahren werden
25 dem Silizium-Suboxid vorzugsweise weitere verdampfbare Stoffe wie Metalle oder Metalloxide mit dem Ziel beigemischt, den planparallelen Körpern aus Siliziumdioxid optisch absorbierende Eigenschaften zu geben. Dabei kann die Beimischung sowohl in der festen Phase wie auch in der Dampfphase durch
30 Verdampfung aus einer zweiten Quelle erfolgen.

Bei dem vorstehend beschriebenen Herstellungsverfahren kann nach erfolgter Oxidation eine Oberflächenbehandlung der hergestellten planparallelen Körper aus Siliziumdioxid in der
35 Weise erfolgen, dass diese einer Tauch-, Sprüh- oder Dampfbehandlung mit mindestens einer organischen Silanverbindung

(wie z.B. einem Silan-Oligomer) und/oder mindestens einer fluorhaltigen organischen Verbindung zum Zwecke der Erzielung von Koppel Eigenschaften zu anderen organischen Verbindungen oder zur Erzeugung von hydrophilen, hydrophoben oder antistatischen Oberflächen unterworfen werden. Die planparallelen Körper aus Siliziumdioxid können als Suspension im Lack oder in der Dispersion vorliegen und es können nach deren erfolgter Trocknung harte Schichten mit eingebetteten, annähernd parallel zur Oberfläche ausgerichteten Körpern entstehen, welche sich in ihrem Brechungsindex um weniger als $\Delta n = \pm 0,2$ von der des Lackes oder der Dispersion unterscheiden und gleichzeitig die Abrieb- und Schlagfestigkeit der Oberfläche erhöhen. Durch Zuschlagsstoffe kann bei der Erzeugung der Lack- oder Dispersionsschichten den darin suspendierten planparallelen Körpern die Oberflächenspannung so verändert wird, dass sie sich an oder nahe der Oberfläche annähernd parallel ausrichten. Die Oberflächenspannung der planparallelen Körper kann bereits vor Einbringen in den Lack oder in die Dispersion durch Behandlung mit flüssigen oder dampfförmigen Stoffen, welche Oligomere des Silans oder fluorhaltige, organische Verbindungen sein können, mit dem Ziel verändert werden, dass sich die planparallelen Körper beim Trocknen des Lackes oder der Dispersion an oder nahe der Oberfläche annähernd parallel ausrichten.

Nachfolgend werden Beispiele entsprechend der vorliegenden Erfindung beschrieben.

Beispiel I

In einer Vakuumanlage, die in wesentlichen Punkten analog US 6,270,840 konstruiert ist, alternativ auch in einer Batch-Anlage, wird nacheinander aus Verdampfern Natriumchlorid (NaCl) als Trennmittel bei etwa 900°C und Siliziummonoxid (SiO) als Reaktionsprodukt von Si und SiO₂ bei 1350 bis 1550°C verdampft. Die Schichtdicke von NaCl beträgt typisch

30-40 nm, die von SiO beträgt je nach Verwendungszweck des Endproduktes 100 bis 2000 nm, im vorliegenden Fall 200 nm. Die widerstandsbeheizten Verdampfer sind nach dem bekannten Stand der Technik so konfiguriert, dass eine gute Gleichförmigkeit über die Arbeitsbreite entsteht. Die Verdampfung erfolgt bei ca. 0,02 Pa und beträgt ca. 11 g NaCl und 72 g SiO pro Minute. In der darauf folgenden Ablösung der Schichten durch Auflösung des Trennmittels wird der bedampfte Träger bei ca. 3000 Pa mit deionisiertem Wasser besprüht und unter mechanischer Hilfe mittels Abstreifern und Ultraschall behandelt. Das NaCl geht in Lösung, die SiO_x-Schicht, die unlöslich ist, zerfällt in Flocken. Die Suspension wird kontinuierlich aus der Ablösekammer entfernt und bei Atmosphärendruck durch Filtrieren konzentriert und mehrmals mit entionisiertem Wasser durchspült, um vorliegende Na⁺- und Cl⁻-Ionen zu entfernen. Es folgen die Schritte der Trocknung und (zum Zweck der Oxidation von SiO_x zu SiO₂) die Erhitzung der planparallelen SiO_x-Körper als Schüttgut auf 700°C während zwei Stunden in einem Ofen, welcher mit auf 700°C erhitzter Luft durchströmt wird. Nach Abkühlung erfolgt die Zerkleinerung und Sortierung durch Windsichtung. Das Produkt kann seiner weiteren Verwendung zugeführt werden.

Beispiel II

Die Schritte der Bedampfung und Ablösung sind die gleichen wie im Beispiel I, mit dem Unterschied, dass der Verdampfer mit einem Gemisch aus handelsüblichem Siliziummonoxid, Silizium und Siliziumdioxid gefüllt wird. Dieses Gemisch wird bei etwa 1450°C verdampft, wobei vorhandenes SiO direkt verdampft und der Anteil an Si und SiO₂ gleichzeitig zu SiO reagiert. Dieser Dampf wird auf den vorbeilaufenden Träger gerichtet und kondensiert dort. Nach dem Auswaschen der Na⁺- und Cl⁻-Ionen wird der Feststoff durch Filtrieren konzentriert. Das noch nasse Filtrat mit ca. 25% Restwasser wird auf einem handelsüblichen Bandfroster bei -5°C als 5 mm

dicke Schicht gefroren und in einer handelsüblichen Gefriertrocknungs-Bandanlage behandelt. Durch das langsame Sublimieren des Eises unterhalb des Tripelpunktes des Wassers werden die SiO_x -Körper im Gegensatz zu einem Eindampfverfahren nicht mitgerissen und neigen nicht zur Klumpenbildung. Sie werden nach 2 Stunden Verweilzeit trocken ausgetragen, bei 800°C unter Luft zu SiO_2 oxidiert und nach Abkühlung dem Prozess des Mahlens und des Windsichtens zugeführt.

10

Die nach den Beispielen I und II erzeugten Produkte können nach bekannten Verfahren noch weiter an ihrer Oberfläche behandelt werden, um hydrophobe, hydrophile, antistatische Eigenschaften zu erhalten oder um organische Verbindungen an-

15 koppeln zu können. Sie können weiter beschichtet werden, z.B. zu Farbstoffträgern, als Katalysatorträger oder als Zugabeprodukt zu abriebfesten Lacken. Im letzteren Fall bleibt das Produkt selbst in einem wasserklaren Lack unsichtbar, da die Brechungsindizes fast gleich sind. Die planparallelen

20 Körper richten sich parallel zur Oberfläche des lackierten Objektes aus und bilden nach einer im Folgenden beschriebenen Nachbehandlung eine sich gegenseitig überdeckende, schuppenartige, harte Schicht nahe der Lackoberfläche, im Gegensatz zu den bekannten Zuschlagstoffen aus dreidimensionalen Quarzteilchen.

25

Um eine zur Oberfläche der Lackschicht oder der Lackschichten annähernde parallele Ausrichtung der planparallelen Körper aus Siliziumdioxid zu erreichen, kann die Oberflächen-

30 spannung der Körper durch Zugabe von bekannten Chemikalien zum Lack, zum Beispiel mittels handelsüblicher Silan-Oligomere verändert werden. Solche Oligomere, bekannt unter den Handelsbezeichnungen DYNASILAN[™], HYDROSIL[™], PROTECTOSIL[™] können auch vor dem Einbringen der planparallelen Körper in

35 den Lack direkt auf deren Oberfläche abgeschieden werden, entweder aus einer flüssigen Phase oder durch Kondensation.

Da solche organische Oligomere nur eine begrenzte Temperaturbeständigkeit haben, erweist es sich als zweckmäßig, diese Behandlung erst nach der erfolgten Oxidation zu SiO_2 bei Temperaturen zwischen 0° und 250°C durchzuführen.

5

Es sind sowohl nasschemische als auch CVD-Beschichtungen mit Titandioxid, Nickel, Eisenoxid nach bekannten Verfahren möglich, da die planparallelen Körper aus SiO_2 thermisch bis auf über 1000°C belastbar sind.

10

Es ist weiterhin möglich, planparallele Körper aus SiO_x teilweise, von ihrer Oberfläche ausgehend, zu Siliziumcarbid (SiC) umzuwandeln (dieser Vorgang soll im Rahmen der vorliegenden Anmeldung als "Karburiertierung" bezeichnet werden).

15

Ähnlich wie bei der in Beispiel I beschriebenen erfindungsgemäßen oxidativen Umwandlung der SiO_x -Körper zu SiO_2 , ist es möglich, planparallele Körper aus SiO_x in einem eigenen nachfolgenden Verfahren zu SiC umzuwandeln. Es handelt sich hierbei nicht um eine Beschichtung. Dieser Verarbeitungsschritt führt zu veränderten chemischen und mechanischen Eigenschaften.

20

Die planparallelen Körper zeichnen sich nach der teilweisen Umwandlung zu SiC an deren Oberfläche im Vergleich zu SiO_2 durch eine größere Härte, verminderte elektrische Isolationseigenschaften und eine Reflexion im Infrarot von bis zu 80% gegenüber einer Reflexion von 8% bei SiO_2 -Körpern aus. Erfindungsgemäß erfolgt die Umwandlung allseitig, d.h. auch an den Rändern der Körper. Zu dieser Umwandlung benutzt man die Tatsache, dass SiO_x bei erhöhter Temperatur in Anwesenheit von kohlestoffhaltigen Gasen zu SiC reagiert. Die auf diesem Wege erhaltenen planparallelen Körper sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

25

30

35

Gegenstand dieser Erfindung ist es indessen nicht, pulverförmiges Material nach dem Stand der Technik durch die Reak-

tion von zwei Gasen zu erzeugen, sondern die erfindungsgemäß erzeugten planparallelen Körper aus SiO_x von ihren Oberflächen ausgehend ganz oder teilweise zu Siliziumcarbid (SiC) umzuwandeln. Es zeigte sich überraschenderweise, dass an
5 planparallelen Körpern im Dickenbereich von weniger als 2000 nm die Umwandlung von SiO_x zu SiC schon bei verhältnismäßig geringeren Temperaturen, nämlich ab ca. 500°C beginnt.

Hierzu werden die in den Beispielen I und II gewonnenen
10 planparallelen SiO_x -Körper nach ihrer Trocknung nicht mit einem sauerstoffhaltigen Gas wie in den Beispielen I und II weiter oxidiert, sondern sie werden in einem gasdichten, auf maximal etwa 1500°C beheizbaren Reaktor, vorzugsweise als Schüttgut, mit einem kohlenstoffhaltigen Gas, ausgewählt aus
15 Alkinen wie z.B. Acetylen, Alkanen wie z.B. Methan, Alkenen, Aromaten, Ketonen oder dergleichen sowie Gemischen davon, bei 500 bis 1500°C , vorzugsweise 500 bis 1000°C und zweckmäßig unter Sauerstoffausschluss, zur Reaktion gebracht. Zur Abmilderung der Reaktion kann dem kohlenstoffhaltigen Gas
20 Inertgas wie z.B. Argon oder Helium zugemischt werden.

Bei Temperaturen von weniger als etwa 500°C verläuft diese Reaktion in der Regel zu langsam, während Temperaturen von mehr als etwa 1500°C eine aufwendige Auskleidung des Reaktionsgefäßes mit inerten Materialien wie SiC , Kohlenstoff, Graphit oder Verbundwerkstoffen daraus erforderlich machen.
25 Bei Drücken von weniger als etwa 1 Pa verläuft die Reaktion in der Regel ebenfalls zu langsam, während insbesondere bei weniger reaktiven kohlenstoffhaltigen Gasen oder hoher Verdünnung mit Inertgas durchaus bei Drücken von bis zu etwa
30 4000 bar gearbeitet werden kann, wie sie z.B. in HIP-Anlagen ("Hot Isostatic Pressing") routinemäßig verwendet werden.

Bei dieser Karburisierung werden vorzugsweise 5 bis 90
35 Gew.-% des SiO_x zu SiC umgesetzt.

Beispiel III:

Die in Beispiel I erzeugten planparallelen SiO_x -Körper werden nach dem Trocknen in einen gasdichten Reaktor, welcher mit einem Gemisch aus Argon und Acetylen durchströmt wird, auf eine Temperatur von 850°C erhitzt. Der Arbeitsdruck beträgt 1 bar.

Schritt a:

Ein elektrisch beheizter Reaktor von 2 Liter Volumen wird mit 20 g Schüttgut aus planparallelen, vorher getrockneten SiO_x -Körpern, hergestellt wie in Beispiel I, einem Strom von Argongas von 900°C ausgesetzt, bis das gesamte Schüttgut diese Temperatur angenommen hat. An dem Schüttgut adsorbierte, monomolekulare Wasserschichten werden dadurch desorbiert und vom Argonstrom ausgetragen.

Schritt b:

Sobald das aus dem Schüttgut, welches gegebenenfalls bewegt wird, austretende Argon ein Temperaturgefälle von weniger als 10°C gegenüber dem heißen eintretenden Gas hat, werden dem Argon 5 Vol.-% Acetylen zugemischt, wobei die Temperatur bei 850°C gehalten wird. Die Gaszufuhr befindet sich an mehreren Stellen im Schüttgut und erfolgt über einen Verteiler aus INCONEL[™]-Rohren von 2 mm Innendurchmesser. Der Massenfluss an Acetylen beträgt 1 Mol pro Stunde

Schritt c:

Nach einer Behandlungszeit von 2 Stunden, welche experimentell in Vorversuchen als günstig ermittelt worden war, wird der Acetyलगasstrom abgestellt und bei abgeschalteter Heizung noch 10 Minuten lang mit reinem Argon nachgespült, bis die Gasaustrittstemperatur auf unter 500°C gefallen ist.

Schritt d (dieser Schritt ist optional):

- Die Argonzufuhr wird bei geregelter Heizung durch eine Zufuhr an Luft von 400°C ersetzt, welche über 15 Minuten aufrecht erhalten wird. Das Rest-SiO_x in den planparallelen Körpern oxidiert zu SiO₂. Nach weiteren 15 Minuten wird
- 5 Kaltluft von Raumtemperatur durch das Schüttgut geführt. Das Produkt kann nach weiteren 15 Minuten bei annähernd Raumtemperatur entnommen werden.
- 10 Die Temperatur für den Prozess der Umwandlung von SiO_x zu SiC liegt zwischen 500° und 1500°C, vorzugsweise 500°C bis 1000°C, bei einer Prozesszeit zwischen ca. einer und ca. zwanzig Stunden. Die Reaktion findet von der Oberfläche der planparallelen Körper ausgehend statt und bildet somit kei-
- 15 nen scharfen Übergang, sondern einen Gradienten. Die Körper aus SiO_x von etwa 50 bis etwa 2000 nm Dicke sind ausreichend porös, um eine derartige Reaktion nicht nur auf die oberste Moleküllage des SiO_x zu beschränken.
- 20 Die Parameter Temperatur, Verweilzeit, Gasfluss sind in weiten Grenzen variierbar und führen zu unterschiedlichen Umwandlungsgraden und -profilen. Dadurch sind die Produkteigenschaften beeinflussbar.
- 25 Nach beendeter Karbidbildung kann in den planparallelen Körpern noch vorhandenes Rest-SiO_x durch Oxidation mit einem sauerstoffhaltigen Gas optional in SiO₂ umgewandelt werden, ohne das entstandene SiC zu zerstören. Wegen der großen spezifischen Oberfläche der planparallelen Körper sollten hier-
- 30 bei Temperaturen von ca. 400°C bei Anwesenheit von Sauerstoff nicht überschritten werden, im Gegensatz zu massiven Körpern aus SiC, die an Luft bis ca. 1300°C verwendbar sind und bei denen die entstehende, etwa 1000 nm dicke Schutzschicht aus SiO₂ die weitere Oxidation unterbindet. Die
- 35 Dicke der erfindungsgemäß hergestellten Körper liegt jedoch bei 50 bis 2000 nm, vorzugsweise bei 100 bis 350 nm für die

meisten Anwendungen. Eine komplette Umwandlung von SiC in SiO₂ wäre bei Anwendung einer zu hohen Oxidationstemperatur die Folge.

- 5 Das durch diese Umwandlung erhaltene Produkt reflektiert im Infrarotbereich von > 10 µm analog der Offenbarung von <http://www.cvdmaterials.com> (Rohm & Haas) zu etwa 80. Das Produkt hat deshalb in seiner Transparenz die Eigenschaften eines annähernd monochromatischen Filters. Besonders geeignet sind derartige Produkte in Verbindung mit Lacken für Anstriche zur Reduzierung der thermischen Emission bei Raumtemperatur. Derartige Produkte sind in Gegensatz zu Metallen sehr korrosionsbeständig. Die Verwendung als korrosionsbeständige Zuschlagsstoffe, welche im Infrarotbereich selektiv reflektieren, stellt ebenfalls einen Gegenstand der Erfindung dar.
- 10
- 15

Ein wesentlicher Vorteil dieses Produktes ist es, dass sich durch diese Umwandlung von SiO_x zu SiC an den Oberflächen der planparallelen Körper an diesen unterschiedliche chemische, mechanische und Infrarot-Eigenschaften erzeugen lassen. Die zu SiC umgewandelten Oberflächen erleichtern die Weiterverarbeitung dieser planparallelen Körper. Diese besitzen, je nach Dicke, eine spezifische Oberfläche von bis zu 20 m²/g und erfordern, im Gegensatz zu SiO₂-Körpern, geringere Schutzmaßnahmen gegen Einatmung bei der weiteren Verarbeitung und Verwendung dieses Feststoffs. Nach einer Veröffentlichung des Center of Disease Control, Atlanta, GA, USA unter <http://www.cdc.gov/niosh/pel88/409-21.html> gilt SiC nicht als Lungenfibrose verursachend.

20

25

30

Da bei zunehmender Reaktionszeit und Temperatur im Reaktor die äußeren SiC-Zonen auf Kosten der inneren SiO_x-Zone dicker werden, lassen sich die Oberflächen-Eigenschaften bequem variieren. Die SiC/SiO_x-Übergänge sind fließend, so

35

dass es sich hier also nicht um Schichten, sondern um Zonen handelt.

5 Diese Zonen weisen die Funktion eines Mehrschichters auf, obwohl nur eine einzige Schicht, nämlich die SiO_x -Schicht durch Verdampfung im Vakuum erzeugt wurde und lediglich die Außenzonen der planparallelen Körper in einem wenig aufwendigen Verfahren außerhalb der Vakuumapparatur zu SiC umgewandelt wurden.

10

Solche planparallele Körper sind neu und stellen ebenfalls einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung da. Dies gilt auch für die Verfahren zu ihrer Herstellung. Diese planparallelen Körper eignen sich als Zugabestoffe zu transparenten oder semitransparenten Lacken oder Dispersionen, sie sind hitze- und UV-beständig und reagieren im Gegensatz zu Aluminiumkörpern in sogenannten Wasserlacken, welche heute aus ökologischen Gründen an Bedeutung gewinnen, nicht mit dem Wasser.

20

Somit wird ein im PVD-Verfahren hergestelltes Produkt beschrieben, welches aus dünnen, im Bereich von 100 bis 2000 nm dicken planparallelen Körpern kleiner Abmessungen im Bereich unter einem mm besteht. Die Herstellung erfolgt durch Kondensation von Siliziumsuboxid auf einem, an den Verdampfern vorbeilaufenden Träger. Der Träger wird vor der Kondensation des Siliziumsuboxids mit einem löslichen anorganischen oder organischen Trennmittel im PVD-Verfahren vorbe-schichtet. Alle Schritte, einschließlich der Ablösung des Produktes können kontinuierlich und gleichzeitig an verschiedenen Orten erfolgen. Zahlreiche Prozessvarianten werden dargestellt. Als letzter Schritt kann eine Oxidation des SiO_x zu SiO_2 in einem sauerstoffhaltigen Gas bei Atmosphärendruck und Temperaturen von über 200°C oder die Umwandlung von SiO_x zu SiC an der Oberfläche der planparallelen

25
30
35

Körper in einem kohlenstoffhaltigen Gas bei 500°C bis 1500°C erfolgen.

Es wird somit erfindungsgemäß auf eine Oxidation von Siliziumsuboxid zu Siliziumdioxid während der Aufdampfung verzichtet; diese Oxidation bzw. die Umwandlung von SiO_x zu SiC an der Oberfläche der planparallelen Körper kann stattdessen in einem Folgeschritt durchgeführt werden. Die auf diese Weise erzeugten Produkte zeichnen sich durch eine hohe Gleichförmigkeit der Dicke aus.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von planparallelen Körpern aus SiO_x

5

mit $1 \leq x < 1,8$, vorzugsweise mit $1,1 < x < 1,5$,

mit den Schritten:

10

a) Aufdampfen eines Trennmittels auf einen beweglichen Träger zur Erzeugung einer Trennmittelschicht,

b) Aufdampfen einer SiO_x -Schicht auf die Trennmittelschicht,

15

c) Lösen der Trennmittelschicht in einem Lösungsmittel,

d) Abtrennen des SiO_x vom Lösungsmittel,

20

dadurch gekennzeichnet, dass die SiO_x -Schicht in Schritt b) aus einem Verdampfer aufgedampft wird, in welchem eine Beschickung, umfassend ein Gemisch aus Si und SiO_2 , SiO_x sowie Gemische daraus, vorliegt,

25

wobei das Gewichtsverhältnis von Si zu SiO_2 vorzugsweise im Bereich von 0,15:1 bis 0,75:1 liegt und insbesondere ein stöchiometrisches Gemisch von Si und SiO_2 vorliegt,

30

und Schritt c) bei einem Druck durchgeführt wird, der höher als der Druck in den Schritten a) und b) und niedriger als der Atmosphärendruck ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die SiO_x -Schicht in Schritt b) aus im Verdampfer durch Reaktion eines Gemischs aus Si und SiO_2 bei Temperatu-

35

ren von mehr als 1300°C erzeugtem Siliziummonoxid-Dampf hergestellt wird.

3. Verfahren nach Anspruche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufdampfen in den Schritten a) und b) bei einem Vakuum von < 0.5 Pa erfolgt.
5
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösen der Trennmittelschicht in Schritt c) bei einem Druck im Bereich von 1 bis 5×10^4 Pa, vorzugsweise 600 bis 10^4 Pa und insbesondere bei 10^3 bis 5×10^3 Pa erfolgt.
10
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das im Schritt a) auf den Träger aufgedampfte Trennmittel ein wasserlösliches, im Vakuum verdampfbares anorganisches Salz oder ein löslicher, im Vakuum verdampfbarer organisches Stoff ist.
15
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der bewegliche Träger aus einem oder mehreren geschlossenen Metallbändern mit oder ohne Polymerbeschichtung oder aus einem oder mehreren Polyimid- oder Polyethylenterephthalatbändern besteht.
20
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der bewegliche Träger aus einer oder mehreren um eine Achse rotierbaren Scheiben, Zylindern oder anderen rotationssymmetrischen Körpern besteht.
25
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere Trennmittel- und SiO_x -Schichten abwechselnd nacheinander im Vakuum auf den beweglichen Träger aufgedampft werden, bevor deren Entfernung durch Auflösen gemäß Schritt c) erfolgt.
30
35

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt d) durch Auswaschen und nachfolgendes Filtrieren, Sedimentieren, Zentrifugieren, Dekantieren oder/oder Eindampfen erfolgt.

5

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die planparallelen Körper aus SiO_x im Schritt d) zusammen mit dem Lösungsmittel eingefroren werden und nachfolgend einem Prozess der Gefrier-trocknung unterzogen werden, wobei das Lösungsmittel durch Sublimation unterhalb des Tripelpunktes abgetrennt wird und das trockene SiO_x in Form von einzelnen planparallelen Körpern zurückbleibt.

10

- 15 11. Planparallele Körper aus SiO_x , erhältlich nach einem der Ansprüche 1-10.

12. Planparallele Körper nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Dicke im Bereich von 50 bis 2000 nm aufweisen.

20

13. Planparallele Körper nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die planparallelen Körper eine Dicke im Bereich von 100 bis 350 nm aufweisen.

25

14. Planparallele Körper nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Dicke zur Oberfläche der planparallelen Körper weniger als $0,01 \mu\text{m}^{-1}$ beträgt.

30

15. Verfahren zur Herstellung von planparallelen Körpern aus Siliziumdioxid mit den Schritten a) bis d), wie in den Ansprüchen 5 bis 14 definiert, sowie dem weiteren Schritt:

35

- e) Oxidieren der gemäß Schritt d) abgetrennten planparallelen Körper aus SiO_x mit einem sauerstoffhaltigen Gas wie z.B. Luft bei einer Temperatur von zumindest 200°C .

5

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das SiO_x bei der Oxidation gemäß Schritt e) als Schüttgut, in einem Fließbett oder durch Einbringen in eine oxidierende Flamme, vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 500 bis 1000°C , vorliegt.

10

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, welches ferner nach Schritt e) den Schritt f) aufweist:

15

- f) Ausführen einer Tauch-, Sprüh- oder Dampfbehandlung der planparallelen Körper aus Siliziumdioxid mit mindestens einer organischen Silanverbindung und/oder mindestens einer fluorhaltigen organischen Verbindung, um Korppeleigenschaften zu anderen organischen Verbindungen zu erzielen, oder zur Erzeugung von hydrophilen, hydrophoben oder antistatischen Oberflächen.

20

18. Planparallele Körper aus Siliziumdioxid, erhältlich nach einem der Ansprüche 16 bis 18, vorzugsweise mit einer Dicke im Bereich von 50 bis 2000 nm.

25

19. Verfahren zur Karburisierung der planparallelen Körper aus SiO_x mit den Schritten a) bis d), wie in den Ansprüchen 1 bis 11 definiert, sowie dem weiteren Schritt:

30

- g) Umsetzen der gemäß Schritt d) abgetrennten planparallelen Körper aus SiO_x mit einem kohlenstoffhaltigen Gas, ausgewählt aus Alkinen wie z.B. Ace-

35

tylen, Alkanen wie z.B. Methan, Alkenen, Aromaten, Ketonen sowie Gemischen davon, bei 500 bis 1500°C.

- 5 20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Karburisierung unter Sauerstoffausschluss und vorzugsweise bei 500 bis 1000°C erfolgt.
- 10 21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass dem kohlenstoffhaltigen Gas ein Inertgas wie z.B. Argon oder Helium zugemischt wird.
- 15 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Karburisierung 5 bis 90 Gew.-% des SiO_x zu SiC umgesetzt werden.
- 20 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 22, welches ferner nach Schritt g) den Schritt h) aufweist:
- h) Oxidieren des restlichen SiO_x -Anteils der gemäß Schritt g) karburisierten planparallelen Körper mit einem sauerstoffhaltigen Gas wie z.B. Luft bei einer Temperatur von mindestens etwa 200°C bis höchstens etwa 400°C.
- 25 24. Karburisierte planparallele Körper, erhältlich nach einem der Ansprüche 19 bis 23, vorzugsweise mit einer Dicke im Bereich von 50 bis 2000 nm.
- 30 25. Verwendung der planparallelen Körper nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 14 und 18 in Lack- oder Dispersionsschichten zur Erhöhung der Abrieb- und Schlagfestigkeit der Oberfläche dieser Lacke oder Dispersionen.
- 35 26. Verwendung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die planparallelen Körper im Lack oder in der Dis-

5 persion als Suspension vorliegen und nach erfolgter
Trocknung harte Schichten mit eingebetteten, annähernd
parallel zur Oberfläche ausgerichteten Körpern entste-
hen, welche sich in ihrem Brechungsindex um weniger als
 $\Delta n = \pm 0,2$ von der des Lackes oder der Dispersion unter-
scheiden.

10 27. Verwendung nach Anspruch 25 oder 26, dadurch gekennzei-
chnet, die Oberflächenspannung der planparallelen Kör-
per durch Zuschlagsstoffe so verändert wurde, dass die
planparallelen Körpern an oder nahe der Grenzfläche zur
Luft annähernd parallel ausgerichtet sind.

15 28. Verwendung der karburisierten planparallelen Körper
nach Anspruch 24 als korrosionsbeständige Zuschlags-
stoffe mit einer Mohs-Härte von 8-9 in Beschichtungen

20 29. Verwendung der karburisierten planparallelen Körper
nach Anspruch 24 als korrosionsbeständige Zuschlags-
stoffe zur Erzielung von im Infrarot selektiv reflek-
tierenden Eigenschaften in Beschichtungszusammensetzun-
gen.

Zusammenfassung

Es wird ein im PVD-Verfahren hergestelltes Produkt beschrieben, welches aus dünnen, im Bereich von 50 bis 2000 nm
5 dicken planparallelen Körpern kleiner Abmessungen im Bereich unter einem mm besteht.

Die Herstellung erfolgt durch Kondensation von Siliziumsub-
oxid auf einem, an den Verdampfern vorbeilaufenden Träger.
10 Der Träger wird vor der Kondensation des Siliziumsuboxids
mit einem löslichen anorganischen oder organischen Trennmit-
tel im PVD-Verfahren vorbeschichtet. Alle Schritte, ein-
schließlich der Ablösung des Produktes können kontinuierlich
und gleichzeitig an verschiedenen Orten erfolgen. Zahlreiche
15 Prozessvarianten werden dargestellt. Als letzter Schritt
kann eine Oxidation des SiO_x zu SiO_2 in einem sauerstoffhal-
tigen Gas bei Atmosphärendruck und Temperaturen von über
200°C oder die Umwandlung von SiO_x zu SiC an der Oberfläche
der planparallelen Körper in einem kohlenstoffhaltigen Gas
20 bei 500°C bis 1500 °C erfolgen.

Es wird somit erfindungsgemäß auf eine Oxidation von Sili-
ziumsuboxid zu Siliziumdioxid während der Aufdampfung ver-
zichtet; diese Oxidation bzw. die Umwandlung von SiO_x zu SiC
25 an der Oberfläche der planparallelen Körper kann stattdessen
in einem Folgeschritt durchgeführt werden. Die auf diese
Weise erzeugten Produkte zeichnen sich durch eine hohe
Gleichförmigkeit der Dicke aus.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.